

① 第二種特定有害物質汚染土壌の迅速で低コストな分析法の開発

研究目標

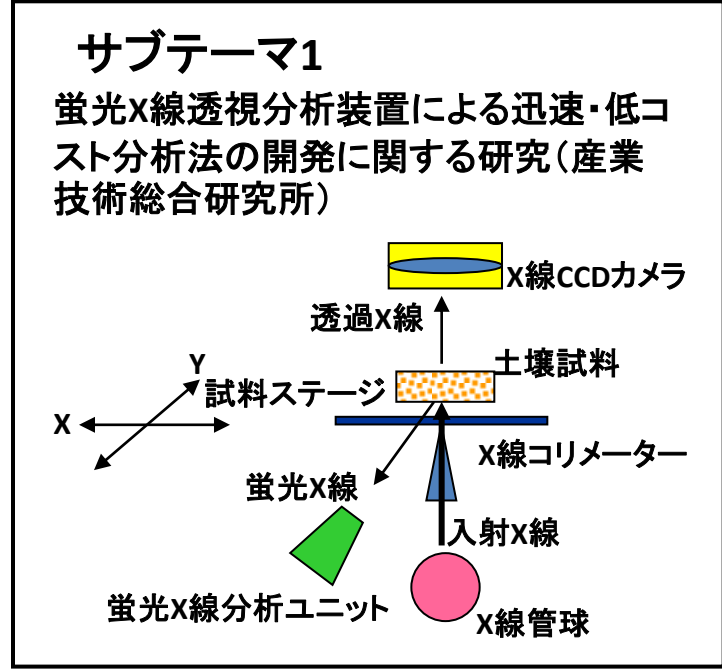
蛍光X線透視分析装置や溶出シミュレーションを用いて、土壌汚染調査のコストと時間を大幅に短縮しながら土壌汚染リスクを軽減する。

サブテーマ2
第二種特定有害物質の溶出・吸着特性の把握に関する研究(産業技術総合研究所)

プログラム開発に不可欠な有害物質の溶出・吸着データを提供

サブテーマ3
溶出シミュレーションプログラムの開発に関する研究(鉄道総合技術研究所)

公定法溶出量試験では困難な長期溶出量の予測



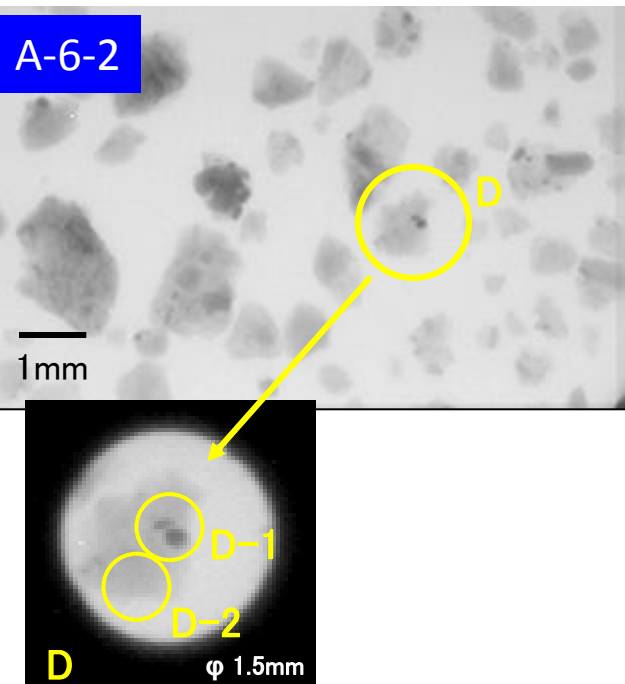
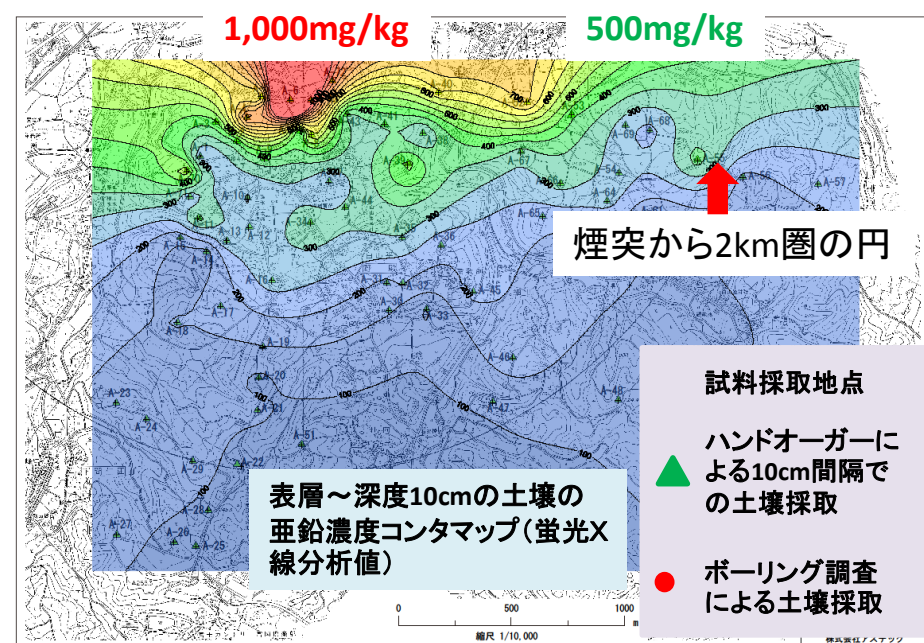
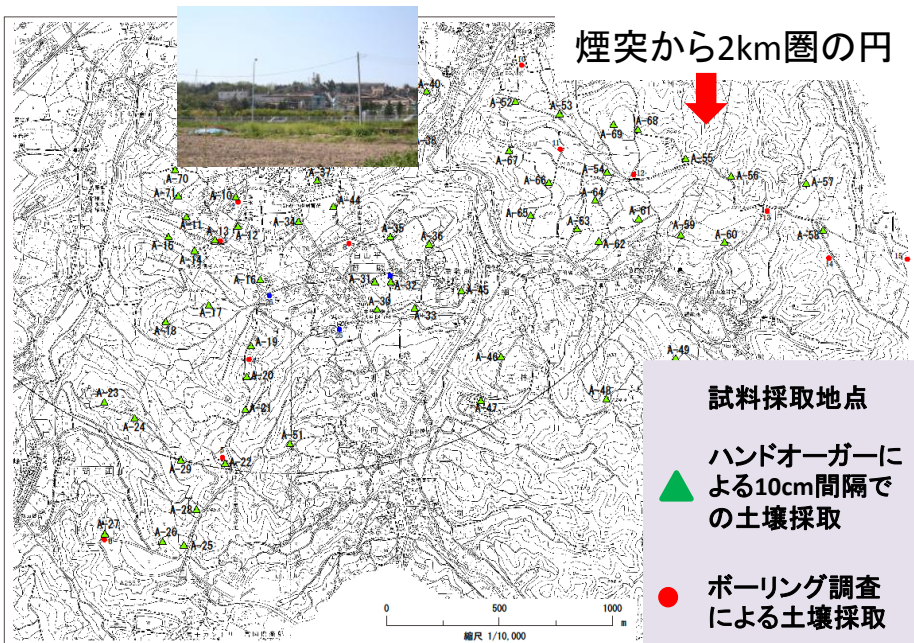
土壌試料に含まれる有害物質の粒子径や化学組成を把握

標準試料中の有害物質の粒子径や化学組成を把握し、標準試料の品質管理に活用

サブテーマ4
標準試料作成に関する研究(東京都環境整備公社東京都環境科学研究所)

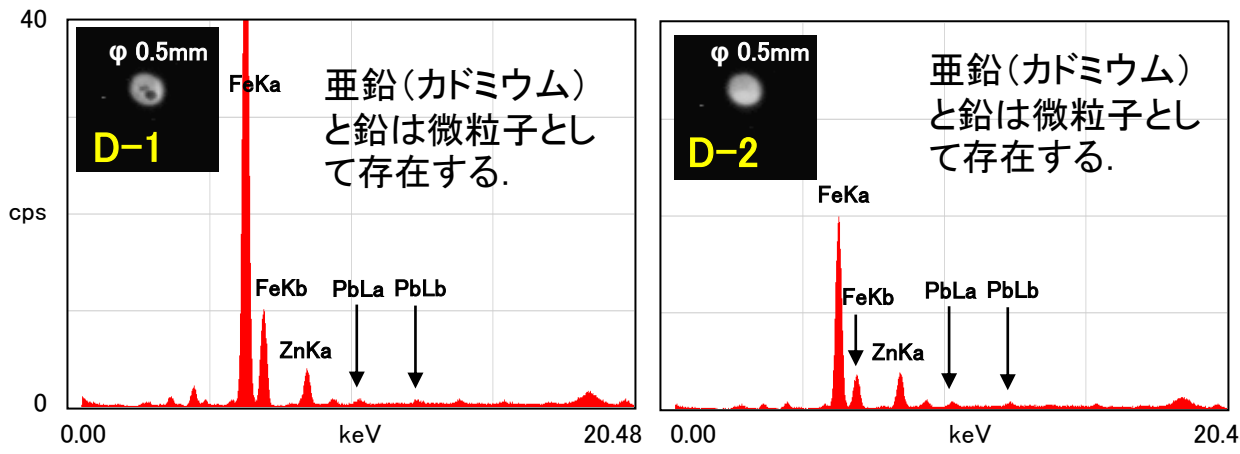
汚染土壌分析の基盤整備のための標準試料の配布

② サブテーマ1 蛍光X線透視分析装置による迅速・低コスト分析法の開発に関する研究

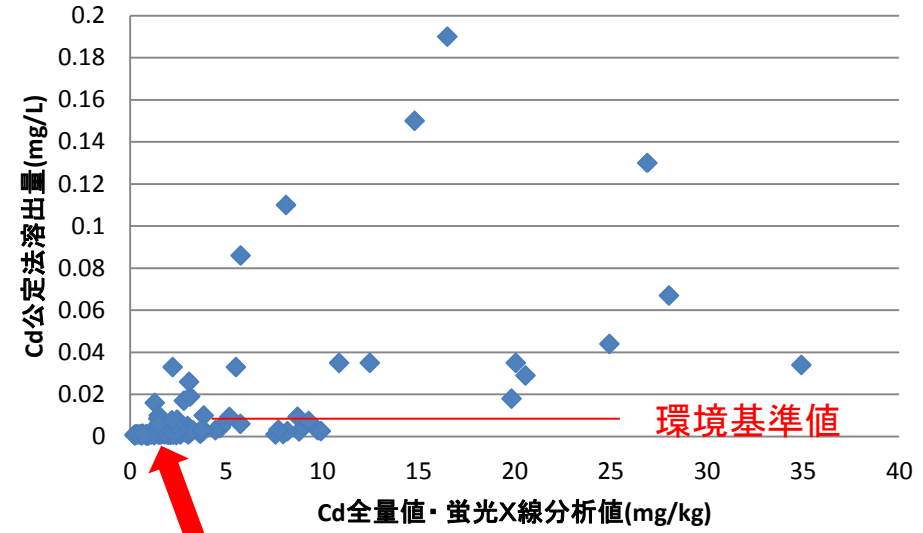
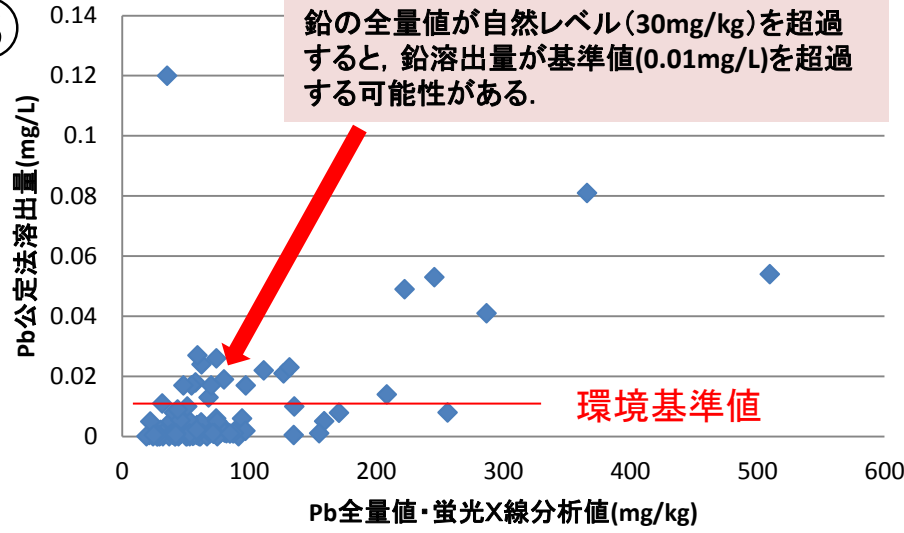


蛍光X線分析で亜鉛濃度異常個所をスクリーニングして汚染の実態を把握

蛍光X線透視分析装置による土壌のX線透視像と微小域分析の情報から、4km²の土壌中に0.5mm以下の粒子径の亜鉛(カドミウム)と鉛含有粒子が含まれることが判明。

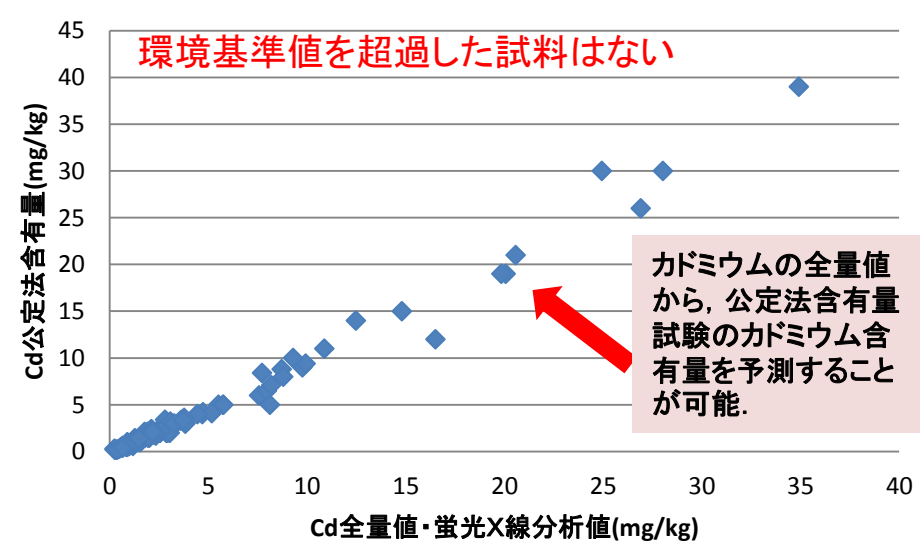
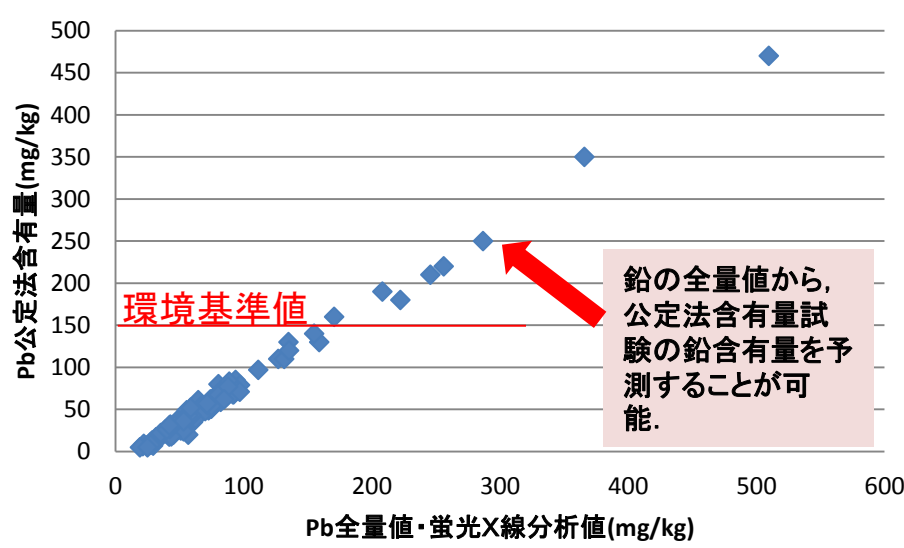


3



4km²の面積の土地で100m×100mに一点の割合で土壌試料を採取すると、400箇所まで土壌採取する必要がある。

蛍光X線透視分析装置で1時間に10試料、1日に80試料を分析すると、5日で400箇所をスクリーニングして、公定法分析すべき試料を厳選し、迅速・低コスト化な調査が可能。



④ 蛍光X線透視分析装置を用いたスクリーニング法による迅速・低コスト化の検証

土壤汚染状況調査で400カ所の表層土壌試料の分析をする場合のコストの比較

蛍光X線透視分析装置を用いない場合



工場で使われた履歴のある原料物質である鉱石に含まれるすべての第二種特定有害物質(砒素, セレン, カドミウム, 水銀, 鉛)の分析が必要.



土壌試料の砒素, セレン, カドミウム, 水銀, 鉛の溶出量と含有量を得るためのコストは, 公定法溶出量試験と含有量試験の試料調整費用が1試料あたり8,000円, 分析費用が10項目(溶出量試験で5項目, 含有量試験で5項目)で40,000円と仮定すると, 400個の試料の分析コストは1,920万円.



試料の風乾と前処理作業には100試料単位で4日とすると合計で16日間, 1日100試料の分析を同時に進めると17日間を要する.



コストと時間を要し, 大量の廃液が発生する

蛍光X線透視分析装置を用いる場合



カドミウムと鉛が汚染物質であることが判明.



分析項目の絞り込み

蛍光X線分析法の鉛の全量値が30mg/kg, カドミウムの全量値が1.4mg/kg以上の試料が溶出量基準値を超過する可能性がある.



溶出量試験対象試料の絞り込み

蛍光X線分析法のカドミウムと鉛の全量値は公定法含有量とほぼ同じで, 鉛のみが150mg/kgを超過する可能性がある.



分析対象項目・試料の絞り込み

公定法溶出量試験すべき項目を2/5に絞り込み, 公定法含有量試験すべき項目を1/5に, 分析対象試料数を1/4以下に絞り込むことができ, 総合コスト193万円(1/10)に軽減できる.

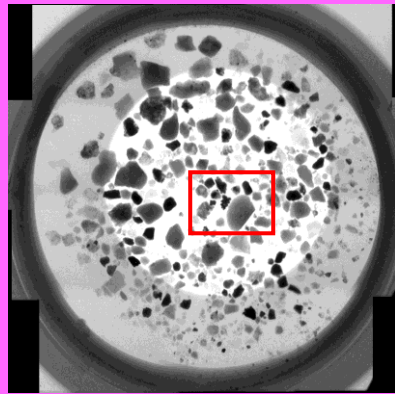
⑤

サブテーマ2 第二種特定有害物質の溶出・吸着特性の把握に関する研究

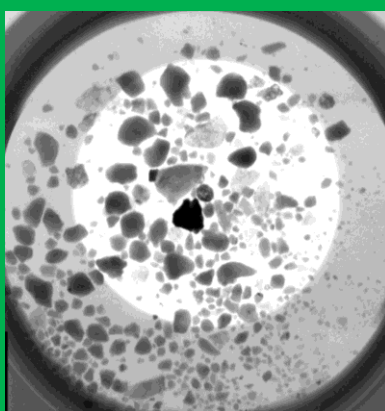
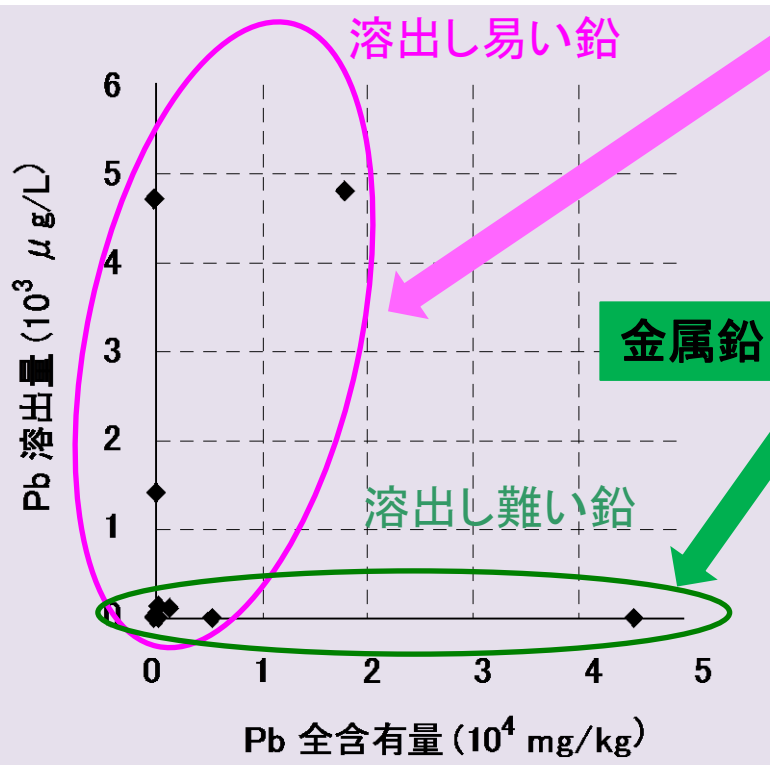
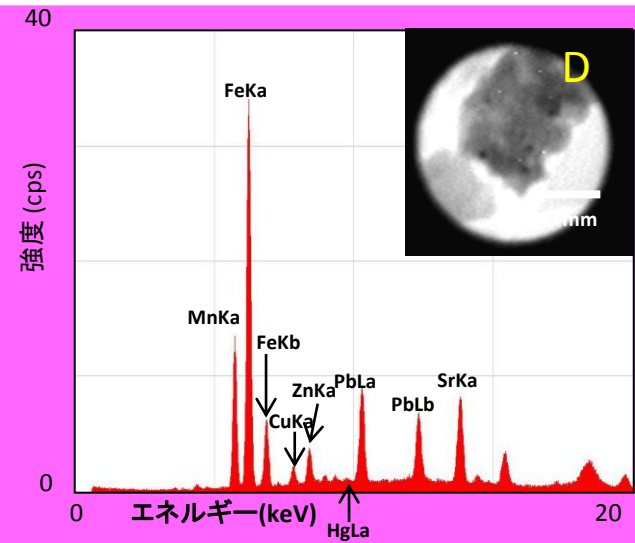
工場跡地には鉛溶出量も含有量も高い土壌と、鉛含有量は高いが溶出量は低い土壌がある。これらの土壌に含まれる鉛含有物質の溶出・吸着特性を支配する要因を解明する。



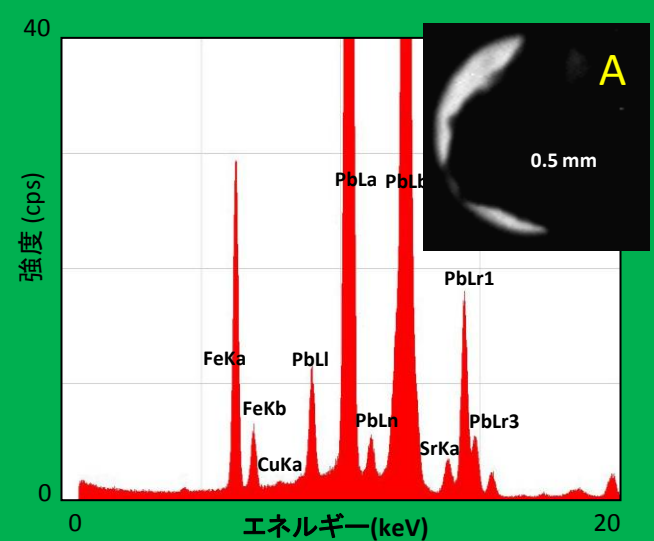
銅や亜鉛，鉛を吸着したマンガン・鉄化合物

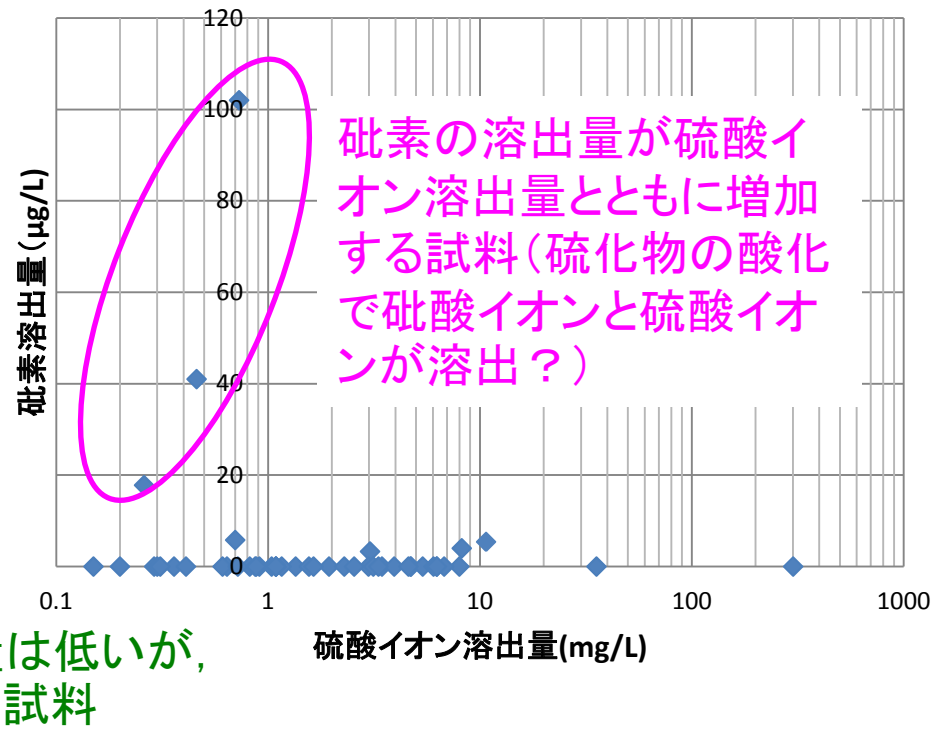
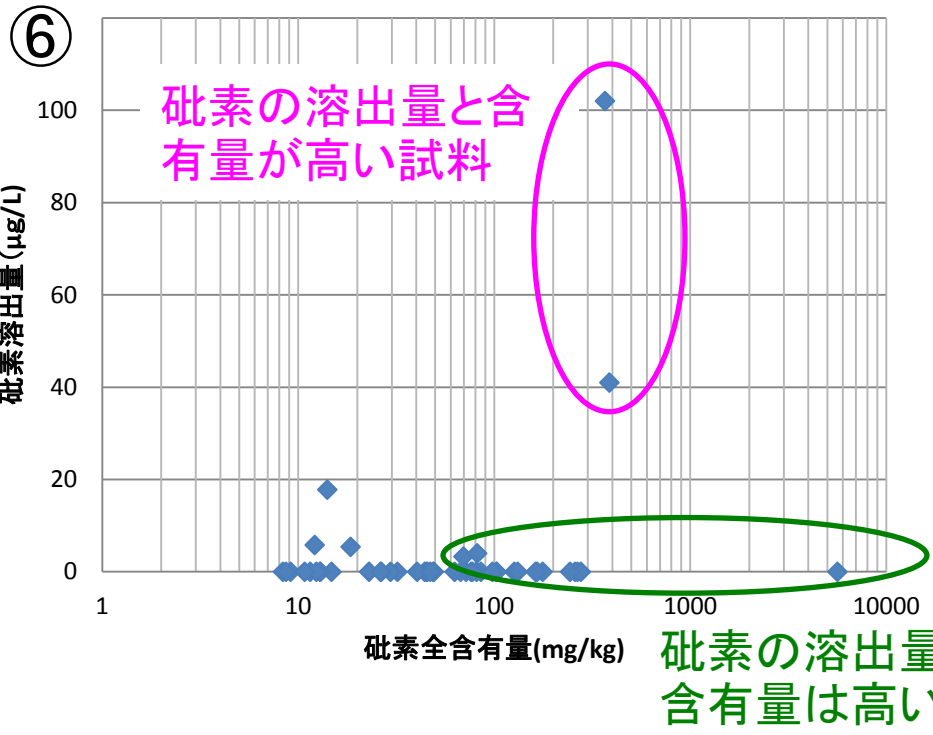


鉛全量18,000mg/kg
鉛溶出量4,800μ g/L



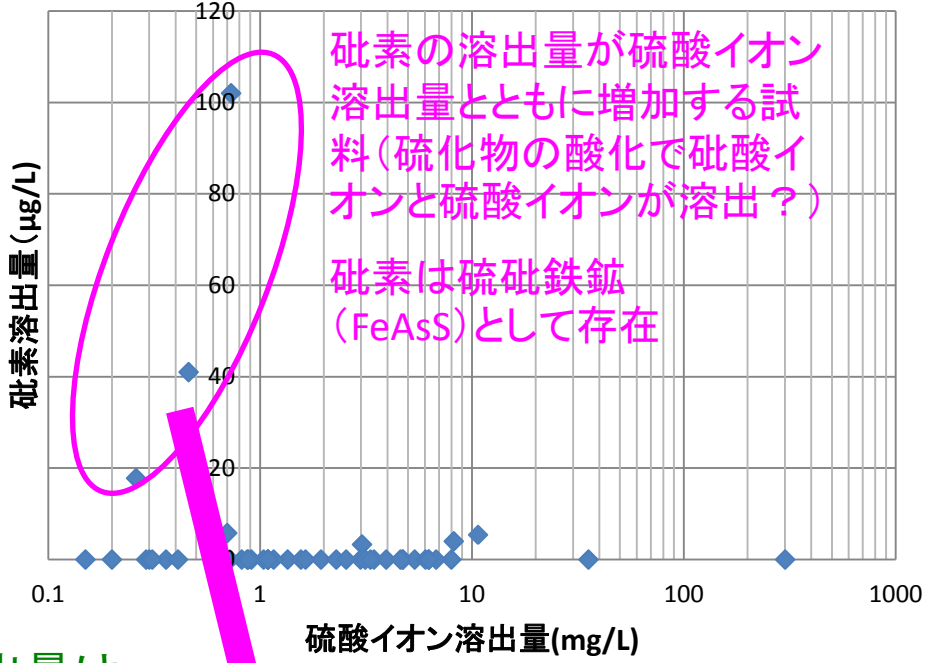
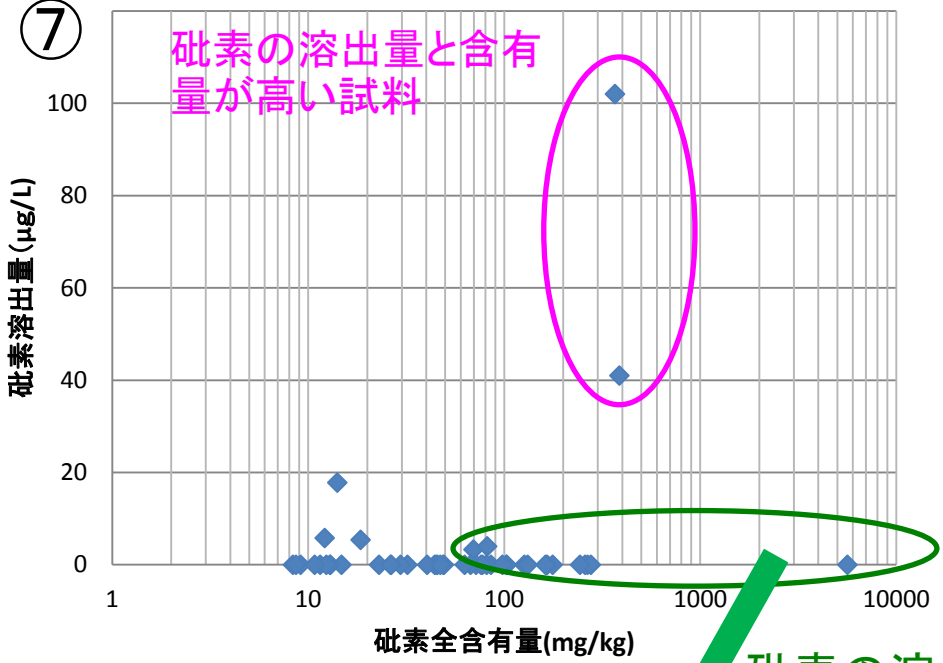
鉛全量5,500mg/kg
鉛溶出量3.5μg/L





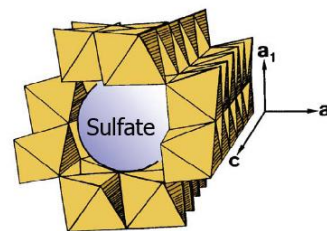
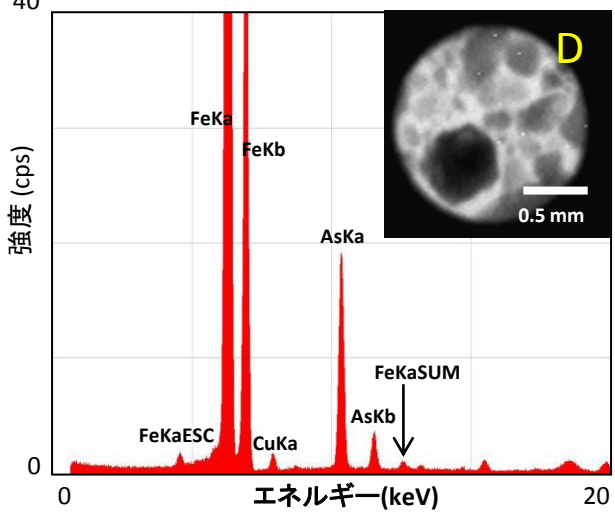
岩石が風化してできた土壌では、硼素含有量と溶出量が高い土壌と、含有量が高いが溶出量が低い土壌がある。硼素の溶出特性を支配する要因は...

7



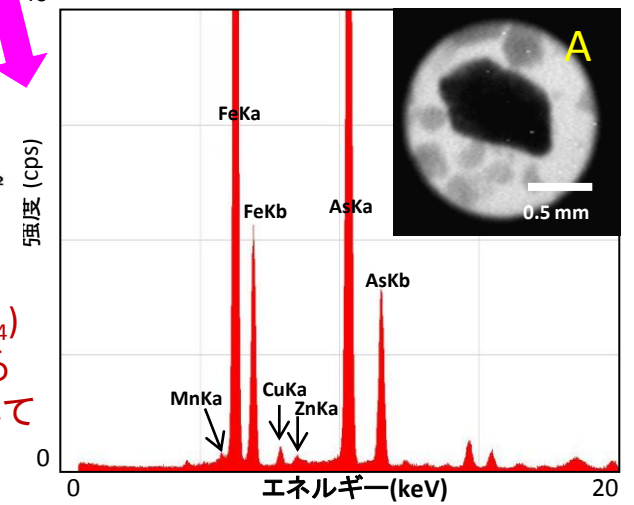
砒素の溶出量は低い、含有量は高い試料

硫砒鉄鉱として砒素が産する



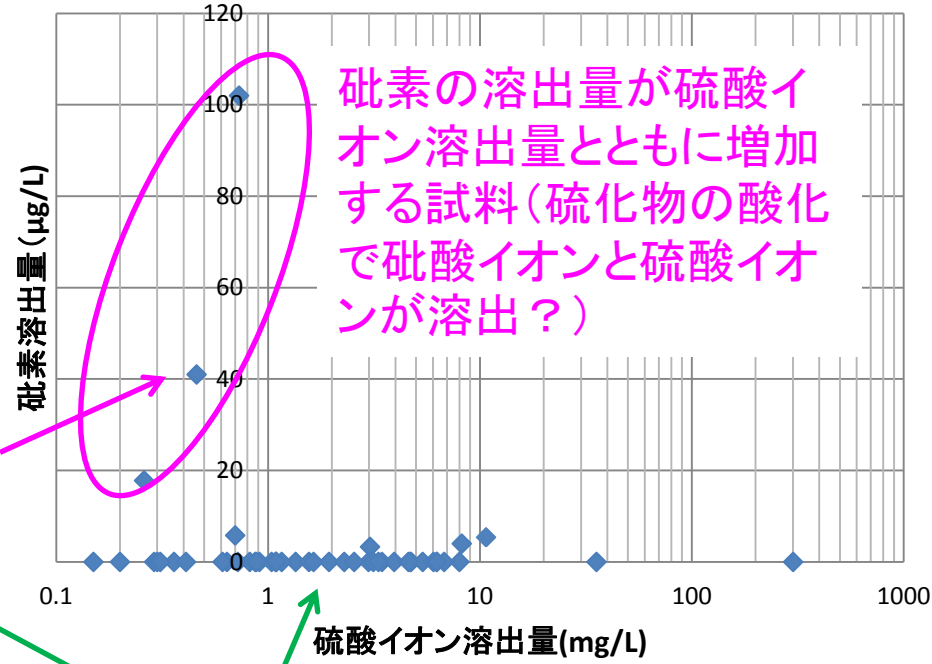
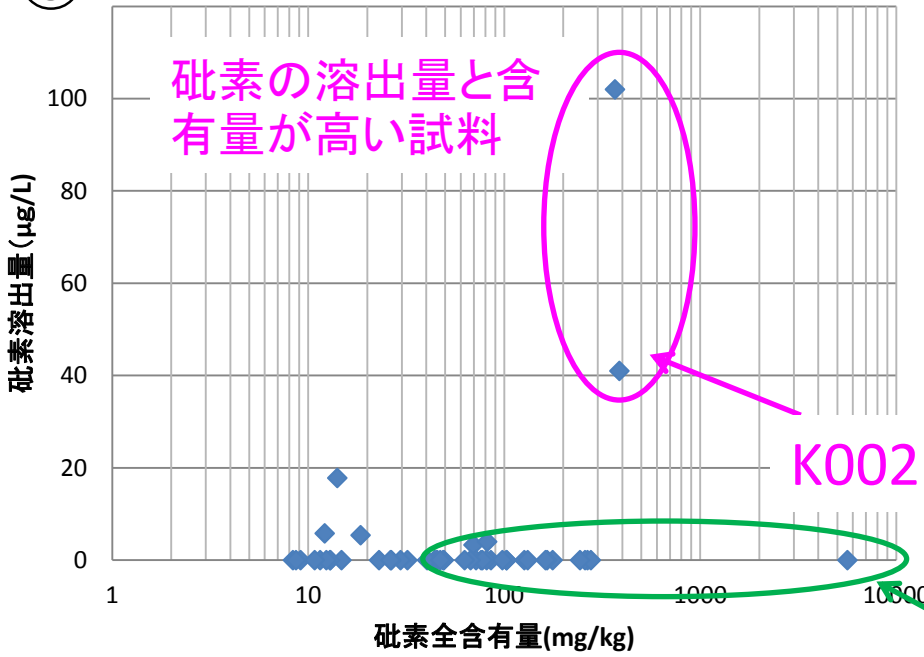
シュベルトマナイト: $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ は硫黄の一部を砒素が置換できる鉱物で、砒素の不溶化に活用されている。

シュベルトマナイトとして砒素が産する



K401 砒素含有量2,323mg/kg, 砒素溶出量0.005mg/L以下, 硫酸イオン溶出量1.56mg/L

K002 砒素含有量240mg/kg, 砒素溶出量0.041mg/L, 硫酸イオン溶出量0.46mg/L



砒素の溶出量と含有量が高い試料

砒素の溶出量が硫酸イオン溶出量とともに増加する試料(硫化物の酸化で砒酸イオンと硫酸イオンが溶出?)

K002

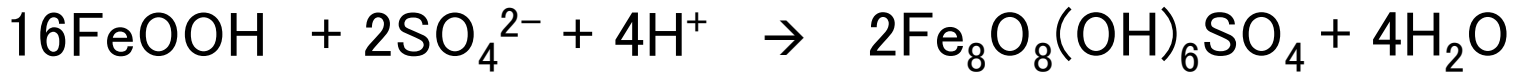
K401

砒素の溶出量は低いが、含有量が高い試料

砒素含有量と砒素溶出量がいずれも高く、硫酸イオンが砒酸イオンとともに溶出する試料(K002)では、硫砒鉄鉱が風化しつつあると考えられる。



砒素含有量が高いが砒素溶出量が低い試料(K401)では、鉄の2次鉱物が硫酸イオンと反応し、シュベルトマナイトが生成する際に、砒素が硫黄を置換して固定されている。



サブテーマ3 溶出シミュレーションプログラムの開発に関する研究

溶出シミュレーションプログラムの構成

鉱物パラメータ算出サブルーチン

土壌の元素含有量から
含有鉱物量を算出

↓
入力

土壌含有鉱物量算出モジュール

PHREEQC-KINETICキーワード入力用
パラメータ計算モジュール

①各鉱物の不可逆的な溶解・沈殿平衡の計算

$$n_A A + n_B B + \dots = n_C C + n_D D + \dots$$

$$K' = \frac{[C]^{n_C} [D]^{n_D} \dots}{[A]^{n_A} [B]^{n_B} \dots}$$

②可逆的な平衡相(鉱物)の設定と計算

$$SI = \text{Log}([M^{y+}]^m [X^{z-}]^n / K_{sp})$$

SI: 飽和度指数 (SI<0: 沈殿しない, SI>0: 沈殿する)

③各鉱物の溶解・沈殿平衡の反応速度(R_k)の計算

$$R_k = r_k \frac{A_0}{V} \left(\frac{m_k}{m_{0k}} \right)^n$$

r_k : 定数 (mol/m²/s), A_0 : 鉱物の初期の表面積 (m²), V : 溶液量 (kgw)
 m_{0k} : 鉱物の初期のモル数, m_k : ある時間における鉱物のモル数
 n : 鉱物の形状にかかわる定数 (球、立方体では2/3)

PHREEQCを用いた
鉱物溶解反応計算

**重金属等吸着量算出
サブルーチン**

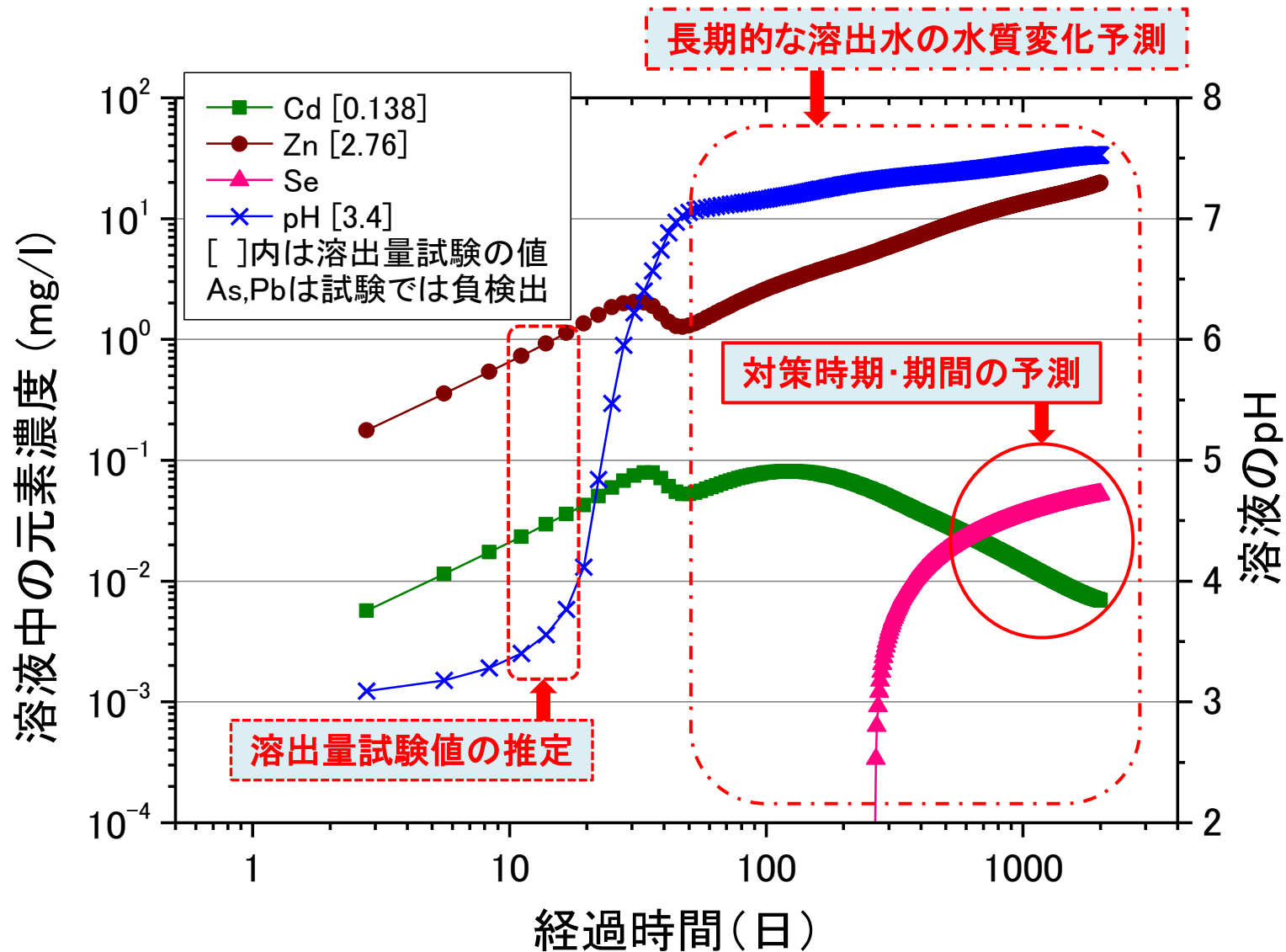
↓
入力

溶液組成の計算値から水酸化鉄沈殿量と
鉛、亜鉛の吸着量を算出

水酸化鉄沈殿量算出モジュール

重金属類等元素吸着量
算出モジュール

火成岩・火山灰質土壌からなる建設残土の環境影響を長期間モニタリングする費用の軽減を目指す。



⑪

公定法溶出試験のみによる長期間環境モニタリングと、溶出シミュレーションプログラムを用いて環境予測をする場合の経済比較

● 公定法溶出試験で長期間モニタリングする場合に必要な経費の概算

項目	単価(円)	公定法溶出試験長期モニタリング経費			
溶出液作成	¥4,000				
pH	¥800	1試料のみ	1回	12回	24回
電気伝導率	¥1,300			月1回1年	月2回1年
カドミウム	¥3,100	左記全項目	¥34,300	¥367,600	¥731,200
鉛	¥3,100	有害元素のみ	¥17,300	¥163,600	¥163,600
ヒ素	¥4,000				
亜鉛	¥3,100	10試料の場合	1回	12回	24回
硫酸イオン	¥2,800			月1回1年	月2回1年
カルシウム	¥3,000	左記全項目	¥343,000	¥3,676,000	¥7,312,000
ナトリウム	¥3,000	有害元素のみ	¥173,000	¥1,636,000	¥1,636,000
カリウム	¥3,100				
マグネシウム	¥3,000				

● 溶出シミュレーションプログラムによる長期予測に必要な経費の概算

- プログラムは無償配布を予定しているため経費不要
- プログラムを実行する技術者の人件費のみ
- モニタリング頻度による経費の変動はなし

公定法溶出量試験と溶出シミュレーションプログラムの両方を用いて建設発生土の管理コストを軽減できる。



サブテーマ4 汚染土壌標準試料作成に関する研究

土壌汚染対策法に基づいて東京都に届け出のあった事業所の管理地において、第二種特定有害物質が環境基準値を超過した汚染現場で土壌試料を採取し、ふるいかけをした後に均一化



土壌試料から中小礫、木片等を除き、①土塊、団粒を粗粉碎した後に、②目開き5mmと2mmと0.5mmを通過させて粒子径を整え、③試料調整を行う。



①土塊、団粒を粗粉碎

②目開き5mm～0.5mm
の粒子径を調整

③粒子径が2mmと0.5mm
の標準試料を作成

作成した汚染土壌標準試料の公定法分析値と数量

汚染土壌標準試料	鉛			砒素			水銀		セレン		ふっ素		数量(kg)
	溶出量	含有量	全含有量	溶出量	含有量	全含有量	溶出量	含有量	溶出量	含有量	溶出量	含有量	
1 鉛-H23-A-2mm	<0.001	490	1300										11
2 鉛-H23-A-0.5mm	<0.001	510	610										4.8
3 鉛-H23-B-2mm	0.008	650	1300										5.4
4 鉛-H23-B-0.5mm	0.003	660	930										2.7
5 鉛・砒素-H23-2mm	0.005	11000	15000	9	8200	8600	0.0015	3.1	0.61	25	1.9	120	5.3
6 鉛・砒素-H23-0.5mm	0.007	15000	23000	9	11000	12000	0.0011	7.9	0.67	46	2.1	700	4.2
7 鉛-H21-0.5mm	0.007	2300	2400										15.6
指定基準値	0.01	150	/	0.01	150	/	0.0005	15	0.01	150	0.8	4000	/

汚染土壌標準試料	水銀			数量(kg)
	溶出量	含有量	全含有量	
8 水銀-H21低濃度-0.5mm	0.0006	22	82	3
9 水銀-H21高濃度-0.5mm	<0.0005	22	120	2.3
指定基準値	0.0005	15	/	/

単位

溶出量 (mg/L)

含有量 (mg/kg)

全含有量 (mg/kg)

サブテーマ1

蛍光X線透視分析装置を用いることにより、公定法試験項目と試料数を大幅に軽減でき、低コスト・迅速分析が可能。

サブテーマ2

蛍光X線透視分析装置を用いて土壌粒子中の有害物質の存在状態(粒子径や化学組成)を解明することにより、有害物質の吸着・溶出特性を把握できる。

サブテーマ3

公定法溶出量試験では困難な、有害物質の長期間溶出特性を予測することができた。

サブテーマ4

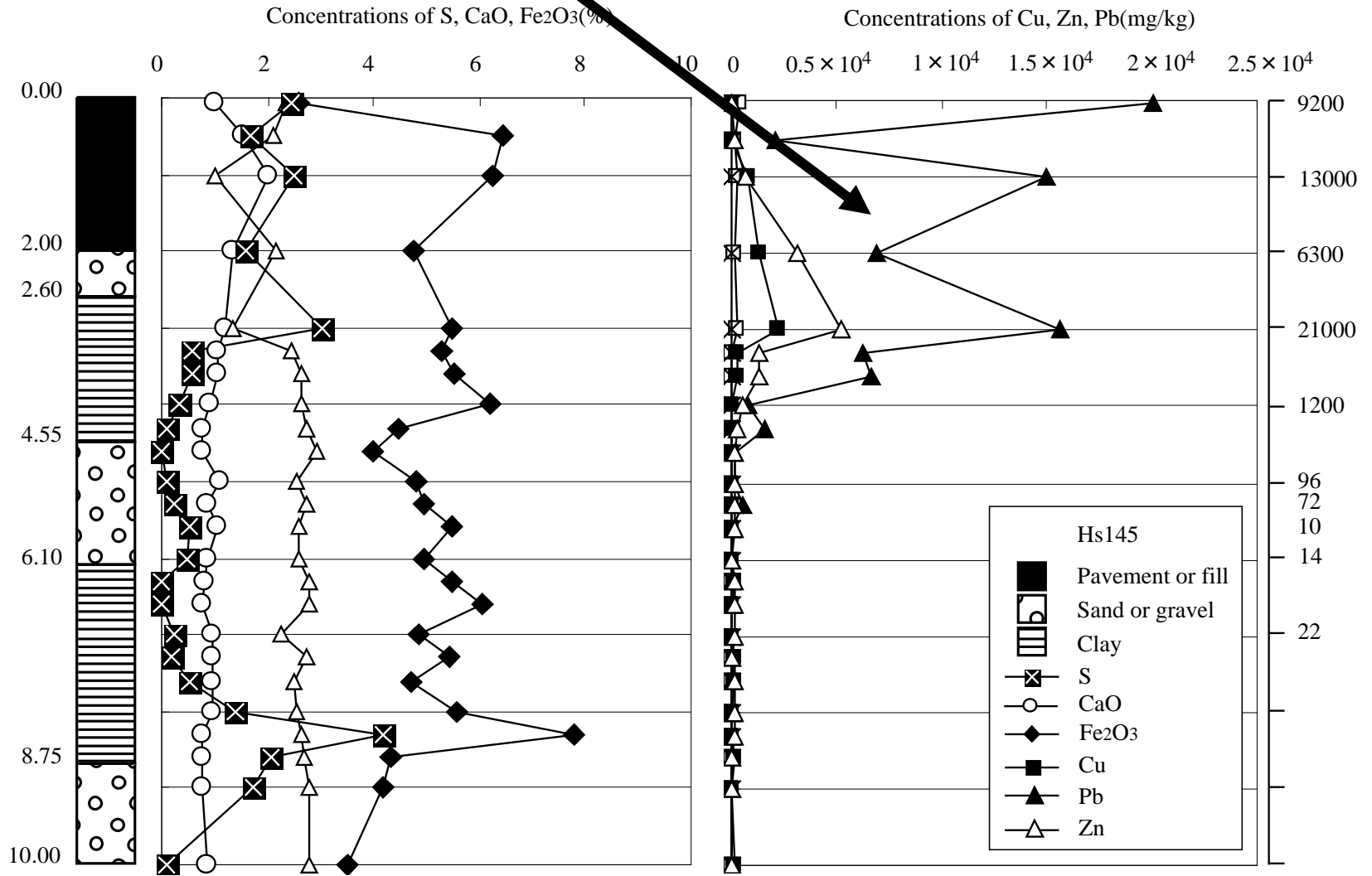
土壌汚染対策法の試料調製方法と整合する標準試料の作成方法と保管方法の開発に成功した。

蛍光X線透視分析装置市販1号機は埼玉県環境科学国際センターに導入され、すでに土壌汚染調査で活躍。



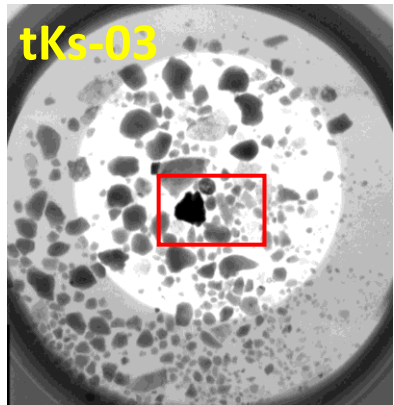
汚染土壌分析の基盤整備のために汚染土壌標準試料を関係機関に配布する予定。

鉛の溶出量が高い場合、鉛汚染が盛土に留まらず、深度4mまで拡散

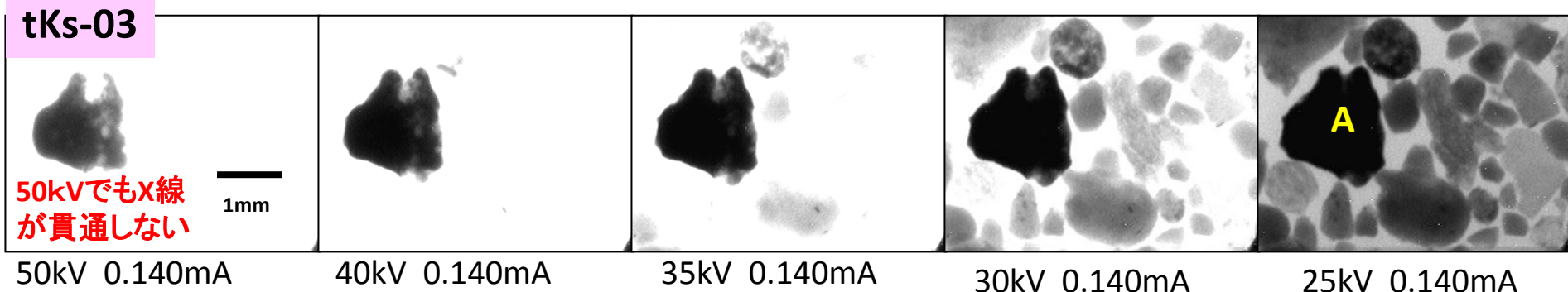
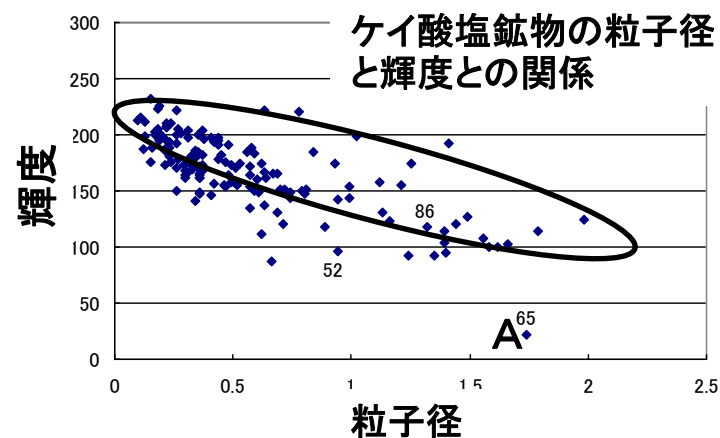
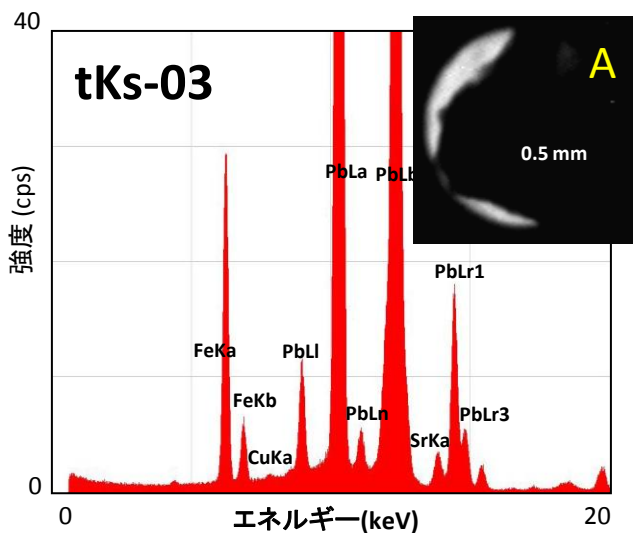


The numbers at the right side are the values of Pb concentrations with EPA method 19(mg/kg).

工場跡地の土壤中の鉛の溶出特性は、汚染の拡散や、地下水汚染と関係する

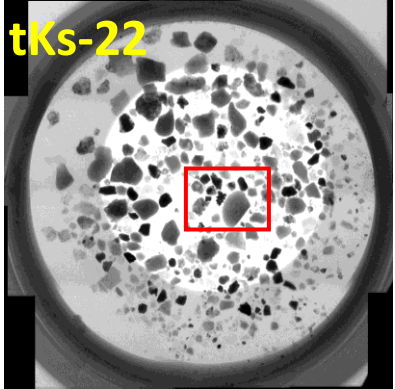


鉛含有量5,500mg/kg
鉛溶出量3.5 μ g/L

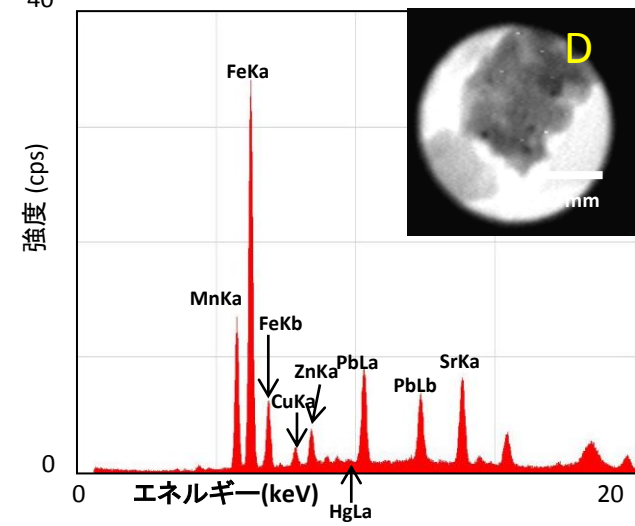
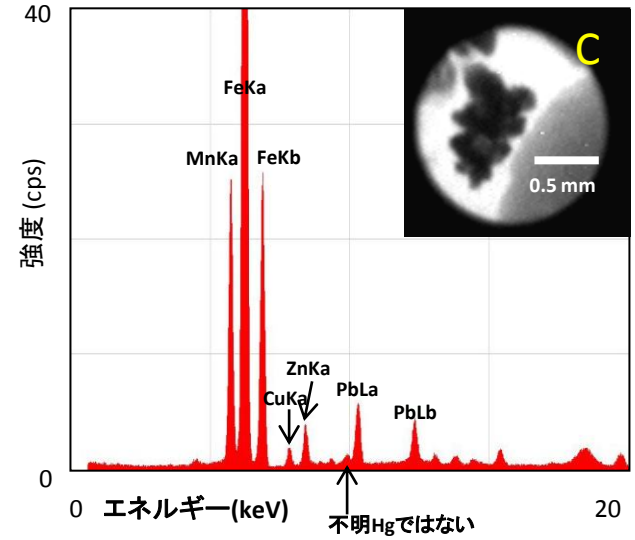


← X線管球電圧を上げると、X線の波長が短くなり、透過能が上昇する

鉛全含有量が高いものの、鉛溶出量が低い汚染土壤中には、粒子径が1.7mm程度の、鉛を含有する粒子が含まれる。この粒子は蛍光X線透視分析装置のX線管球電圧を50kVにしても、X線透視像が消滅せず、比重の大きな金属鉛のような鉛含有粒子である。



鉛全含有量1.8%
鉛溶出量4,800 μ g/L



tKs-22

50kVでX線が完全に貫通

50kV 0.140mA

40kV 0.140mA

35kV 0.140mA

30kV 0.140mA

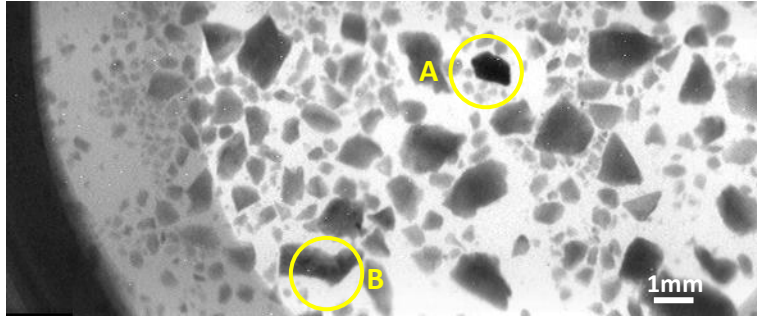
25kV 0.140mA

← X線管球電圧を上げると、X線の波長が短くなり、透過能が上昇する

鉛全含有量と鉛溶出量がいずれも高い汚染土壤中には、粒子径が1mm以下の、マンガン、鉄、銅、亜鉛、鉛を含有する粒子が含まれる。この粒子は蛍光X線透視分析装置のX線管球電圧を50kVにすると、X線透視像が消滅してしまい、金属鉛より比重が小さく、マンガン、鉄酸化物に銅や亜鉛、鉛が吸着している可能性が高い。

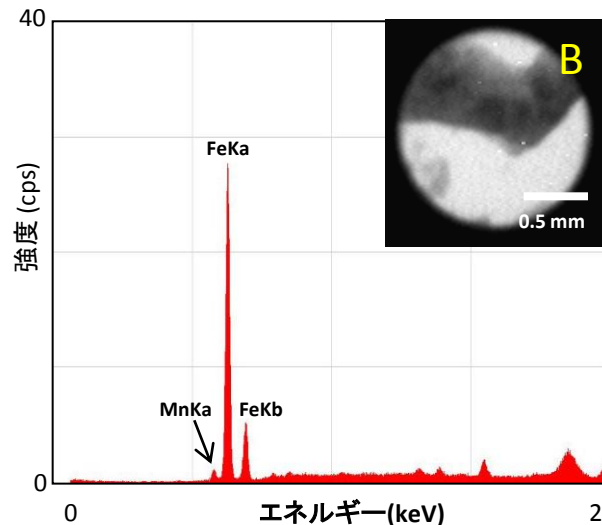
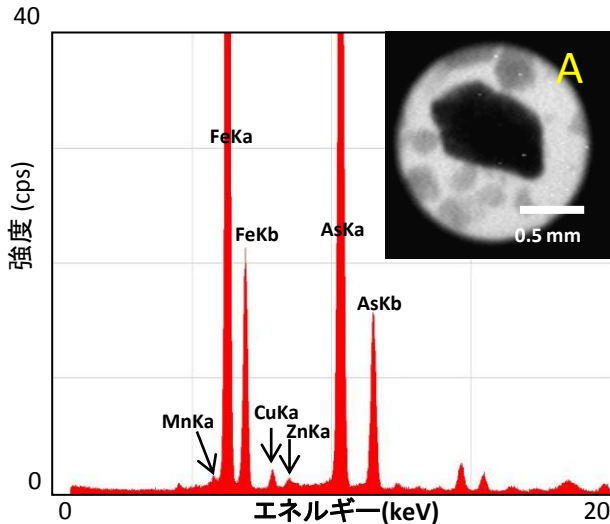
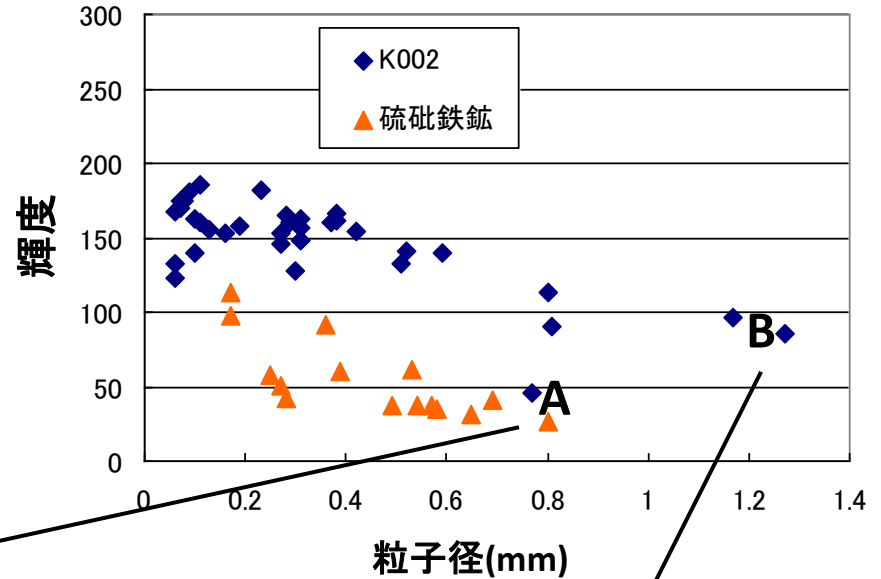
砒素含有量と砒素溶出量が高い土壤に含まれる物質

X線透視像



K002 砒素含有量240mg/kg,
砒素溶出量0.041mg/L
硫酸イオン溶出量0.46mg/L

画像処理による粒子径と輝度の関係



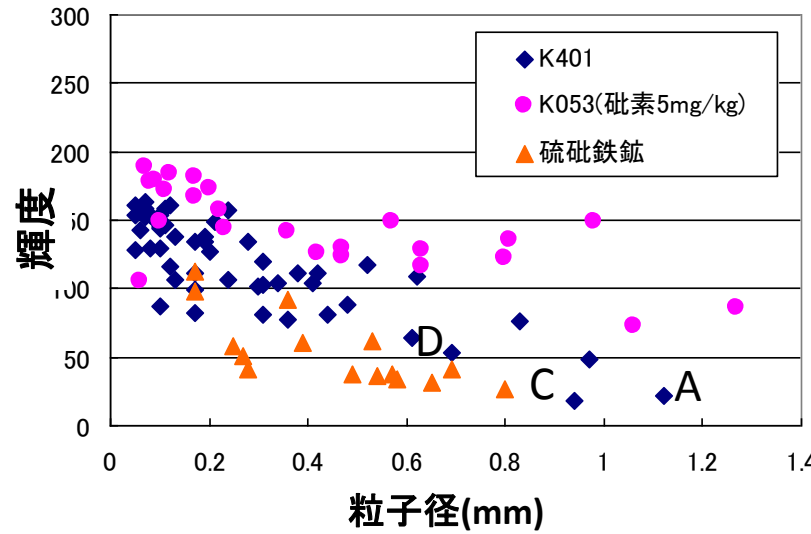
マンガンと鉄を
含む鉱物

硫砒鉄鉱の風化
生成物？

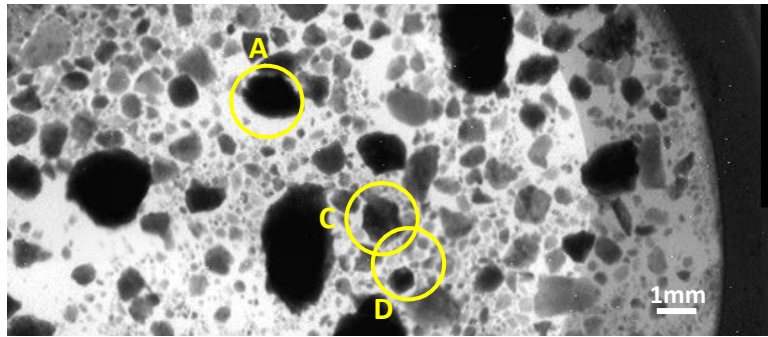
砒素は硫砒鉄鉱 (FeAsS) として存在

砒素含有量が高いが、砒素溶出量が低い土壌に含まれる物質

粒径と色濃度の関係

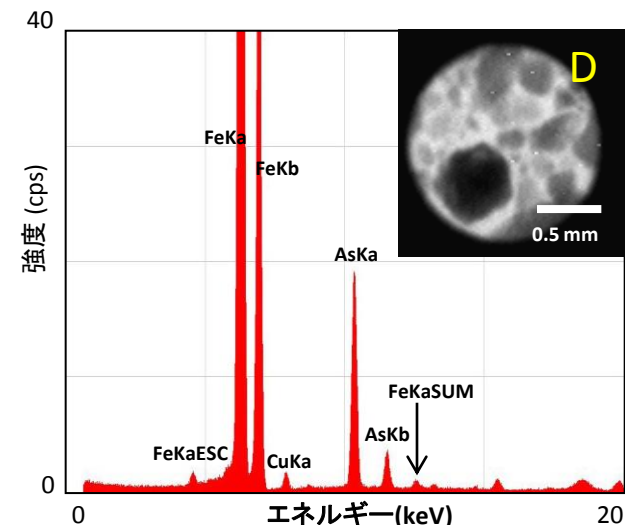
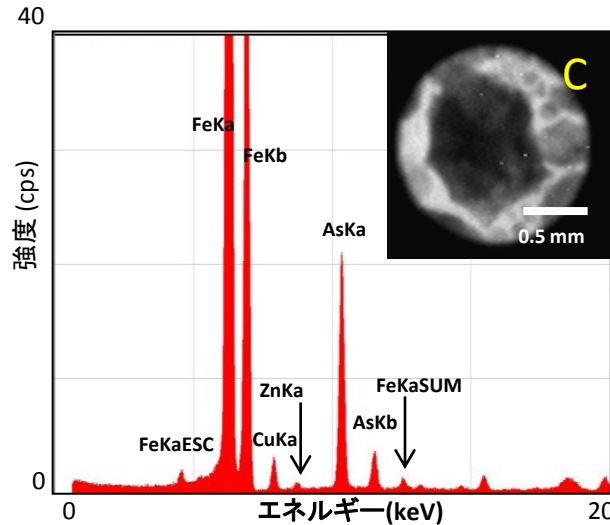
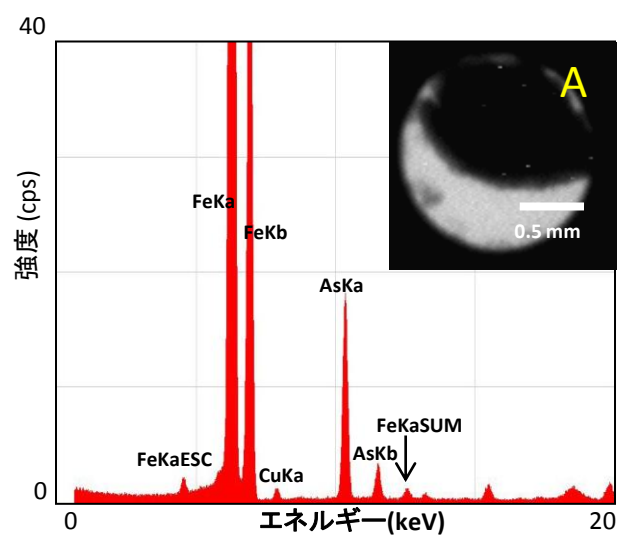


401は、砒素を5mg/kgしか含まない土壌粒子(K053)よりも輝度が低く、硫砒鉄鉱より輝度の高い粒子からなる

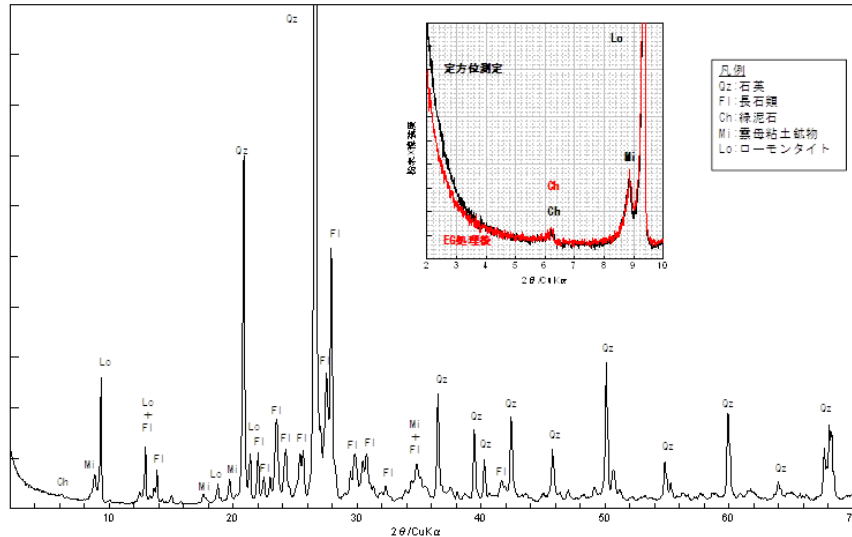


K401 砒素含有量2,323mg/kg,
 砒素溶出量0.005mg/L以下
 硫酸イオン溶出量1.56mg/L

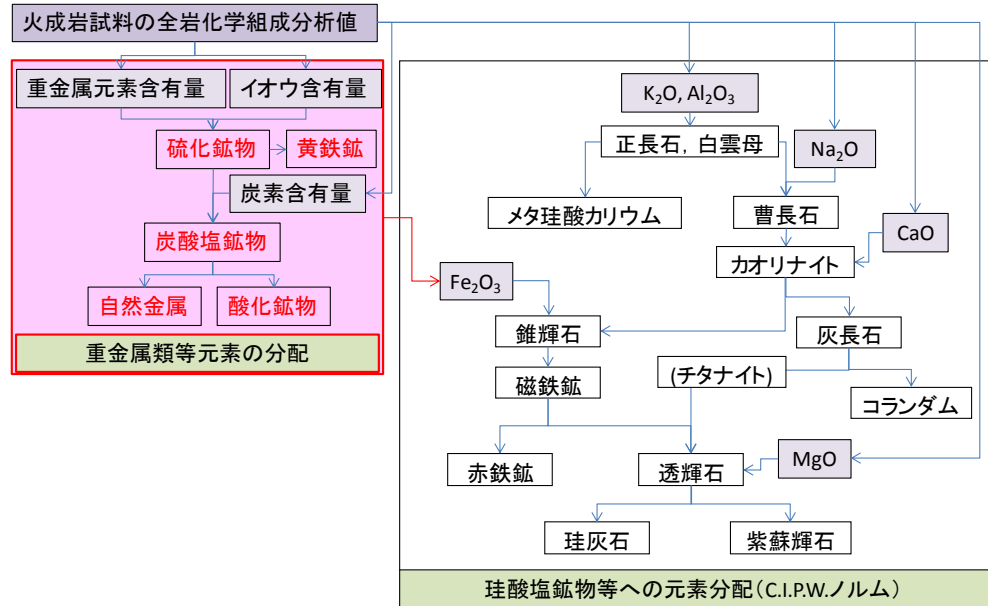
鉄と砒素の量比がシュベルトマナイトに近い鉱物



土壌試料の蛍光X線分析結果から含有鉍物量を推定する方法



火成岩系試料のX線回折チャート



火成岩・火山灰質土壌の鉍物量推定フロー

X線回折試験結果による相対的含有量と鉍物量計算結果の比較

試料	手法	石英	長石	輝石	角閃石	雲母	緑泥石	スメクタイト	カオリン鉍物	沸石類	黄鉄鉍	閃亜鉛鉍	方鉛鉍	鉄鉍鉍物
堆積岩1	XRD	◎	○	-	△	+	-	△	+	-	+	-	-	-
	計算	45.30	20.71	0.00	0.00	10.84	7.84	3.85	0.83	0.00	0.10	0.01	0.00	3.69
堆積岩2	XRD	◎	△	-	+	○	△	△	-	+	+	-	-	-
	計算	39.87	13.49	0.00	0.00	14.80	17.23	3.25	0.00	0.00	0.12	0.01	0.00	5.72
火成岩1	XRD	◎	○	-	-	+	+	-	-	○	-	-	-	-
	計算	39.59	55.04	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	2.81	0.00	0.00	0.00	0.00	1.66
火成岩2	XRD	◎	+	-	-	+	△	-	-	-	-	○	△	-
	計算	61.19	10.85	0.67	0.00	0.00	0.00	0.00	14.05	0.00	0.00	3.62	0.91	11.92

XRD: X線回折試験結果 相対的な含有量(◎: 多量、○: 中量、△: 少量、+: 微量、-: 検出不可)を示す
 計算: 図1に示す含有鉍物量計算手法による結果 含有量を重量%で示す

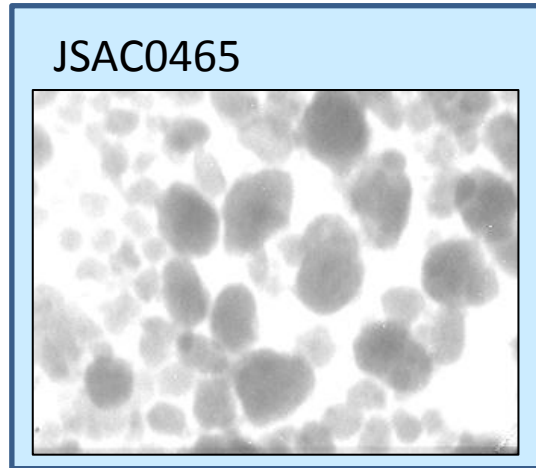
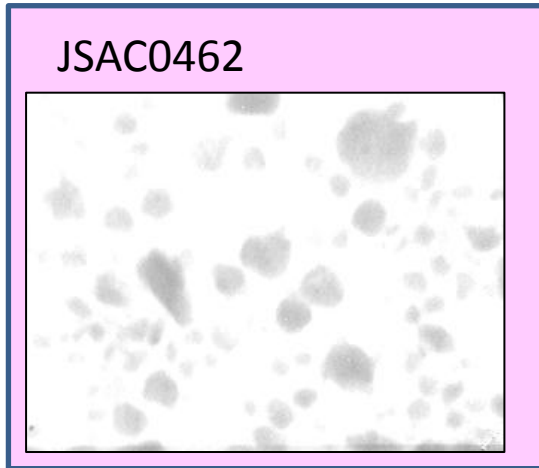
日本分析化学学会の汚染土壌認証標準試料と、実際の汚染土壌との相違

日本分析化学学会の土壌認証標準試料は褐色森林土などに重金属溶液を添加して作成したもので、粘土鉱物への吸着態として重金属が存在する。

土壌汚染対策法では、2mm径以下の土壌粒子が公定法分析の対象であり、特定有害物質は様々な存在形態で土壌に含まれる。



日本分析化学学会の汚染土壌認証標準試料のX線透視像



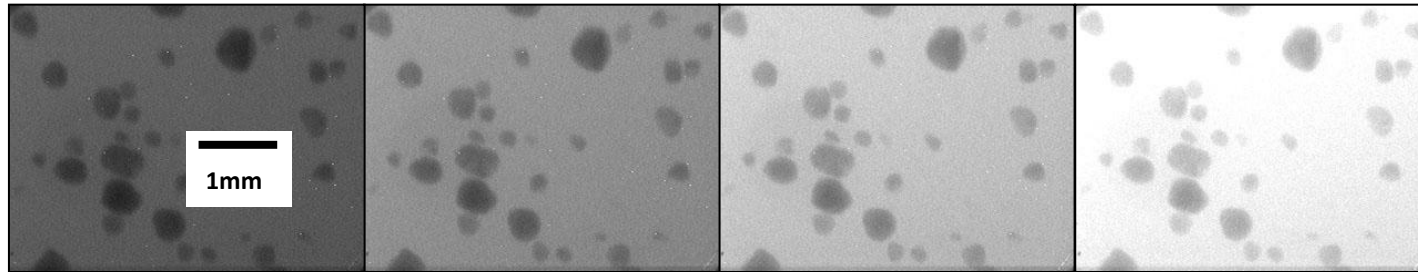
成分 (mg/kg)	JSAC0462	JSAC0465
Cd	74.2 ± 2.0	607.4 ± 9.4
Pb	73.7 ± 2.7	612.4 ± 13.0
As	71.5 ± 2.9	550 ± 18
Se	71.6 ± 2.1	587 ± 13
Hg	7.27 ± 0.24	738 ± 16

測定条件
25kV 0.2mA
frame32

重金属含有量が多く吸着されている土壌粒子ほど、X線が透過し難く、色濃度が低くなる

JSAC0466 (日本分析化学会標準試料 Pb : 1,214mg/kg)

X線透過像の管電圧による変化



20kV

22.5kV

25kV

27.5kV



30kV



32.5kV

試料は粒子がなるべく重ならないように高分子膜上に分散させたもの

管電流は全て0.140mA

粒子に見える物は団粒状になった微粉末。

XRF測定条件

管電圧(kV)	50
管電流(mA)	0.3
フィルター	Mo110um
測定時間(秒)	100

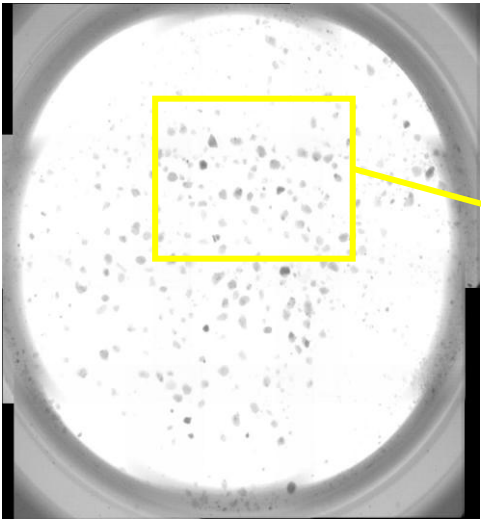
XRF測定結果

試料	粒子状態	Pb認証値 (mg/kg)	Pb測定値 (mg/kg) PbS粗粉碎 検量線	Pb測定値 (mg/kg) PbS微粉碎 検量線	強度 (cps/mA)
JSAC0466	微粉末	1214	33030	7158	1178.83

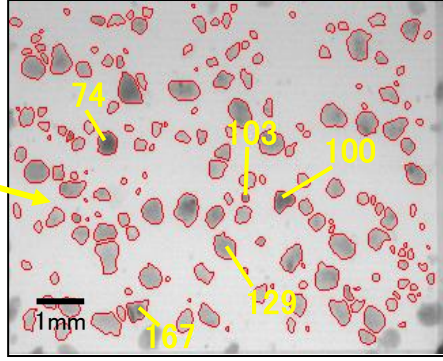
X線管球電圧が32.5kVですべての粒子をX線が透過。

東京都汚染土壌No.6 鉛・砒素H23 0.5mm (TK2-06) X線透視画像

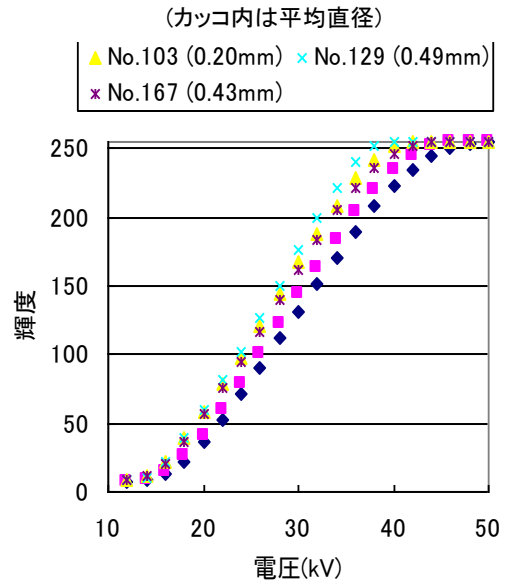
X線透過画像 (30kV, 0.15mA)



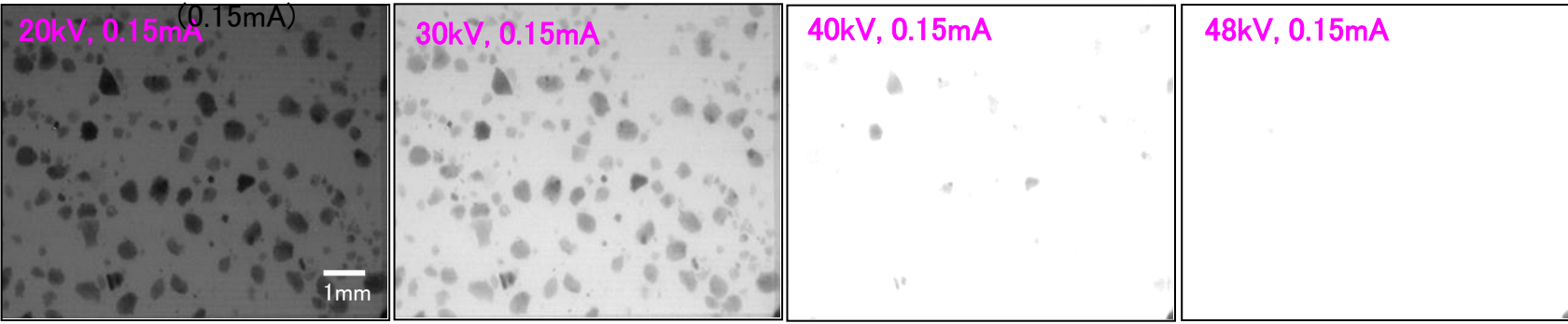
X線透過画像 (拡大)



管電圧と画像中粒子の輝度の関係



管電圧を変化させた場合

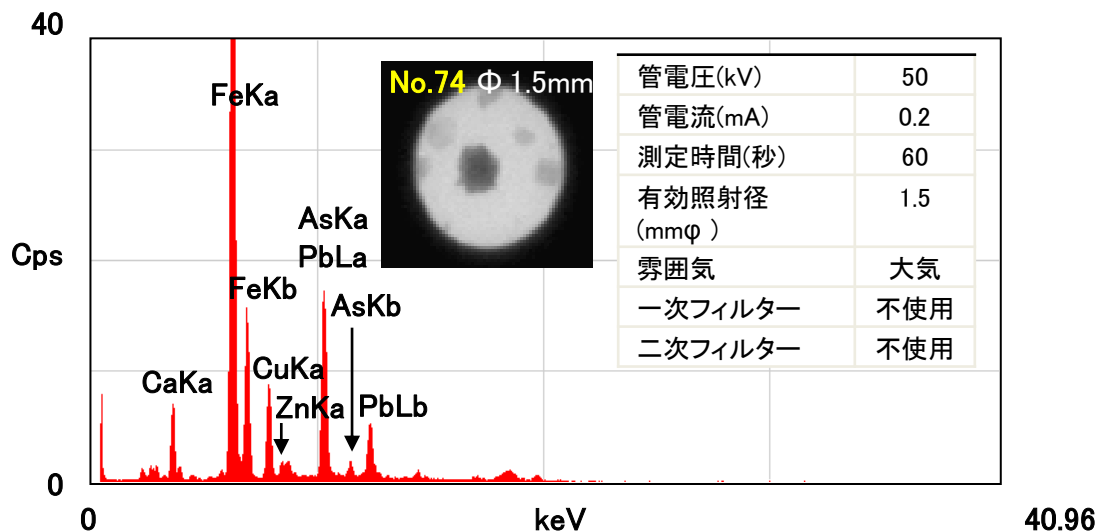
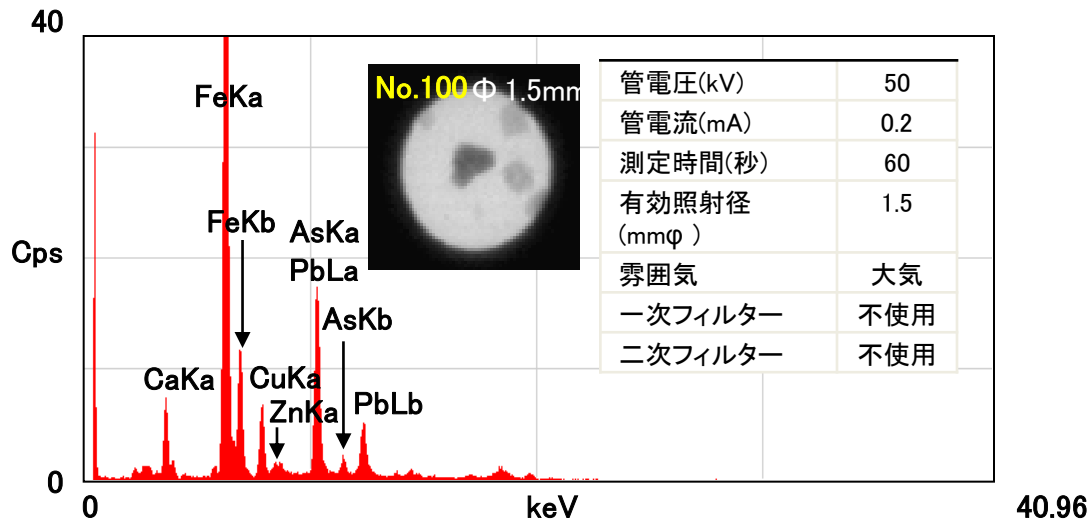
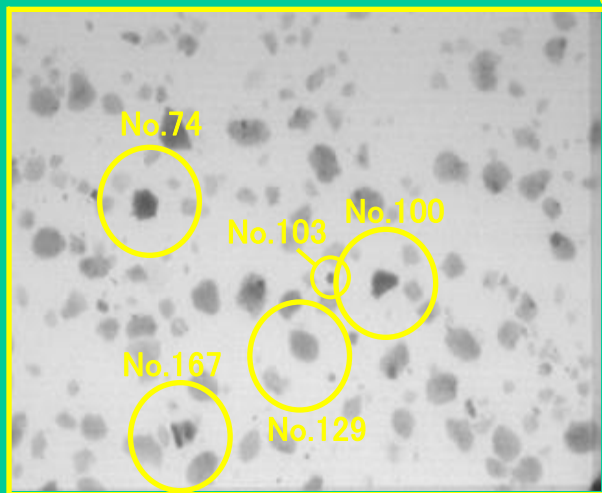
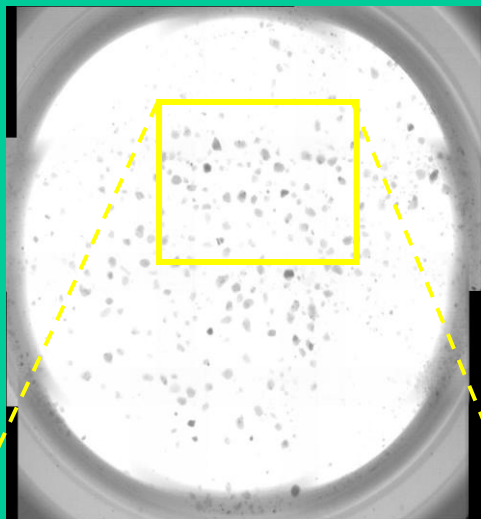


東京都汚染土壌No.6

鉛・砒素H23 0.5mm

(TK2-06)

X線透過画像と
試料中粒子の蛍光X線



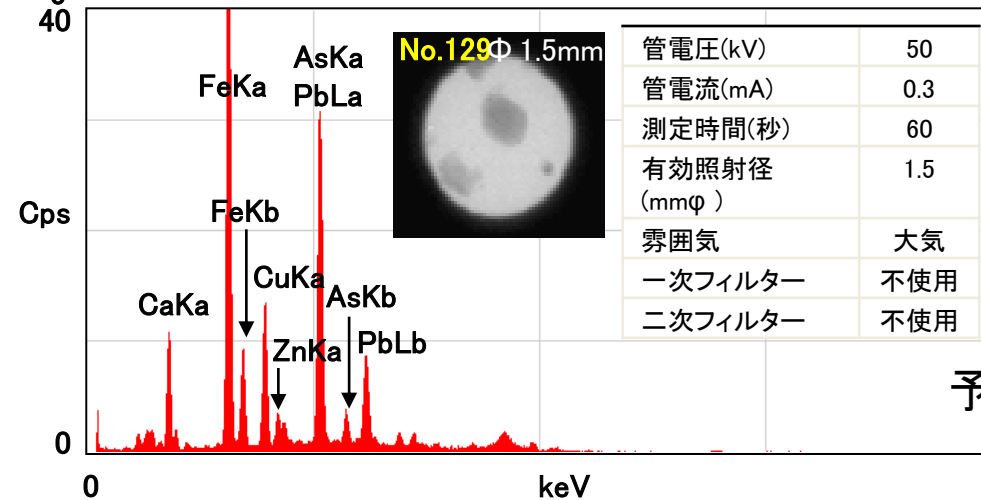
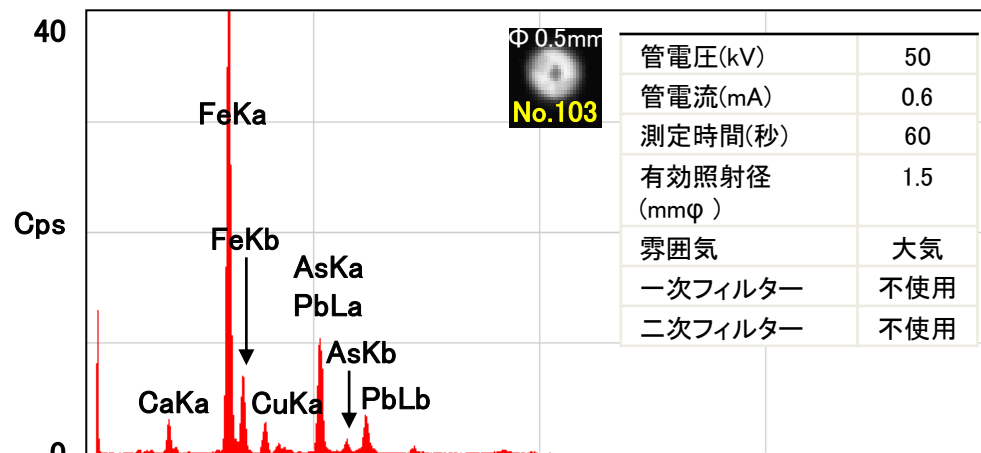
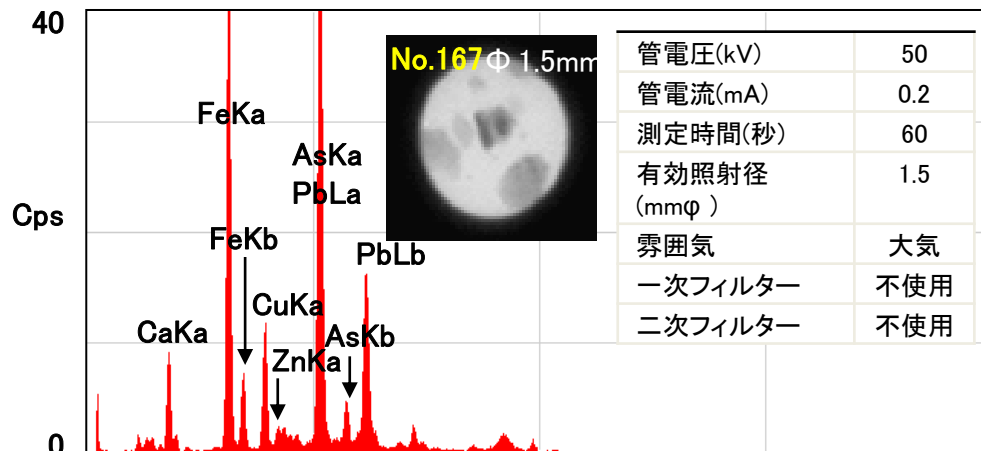
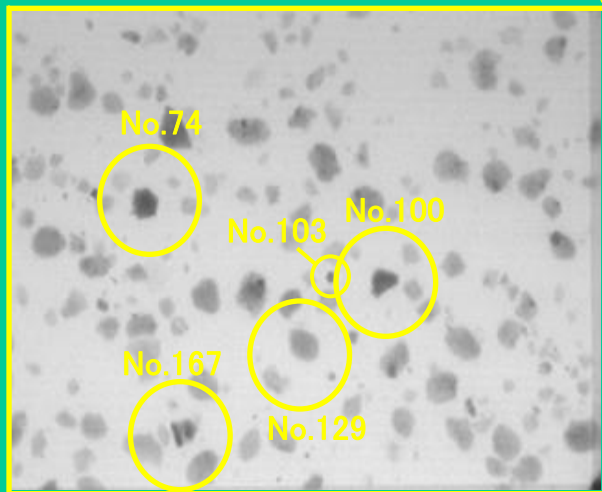
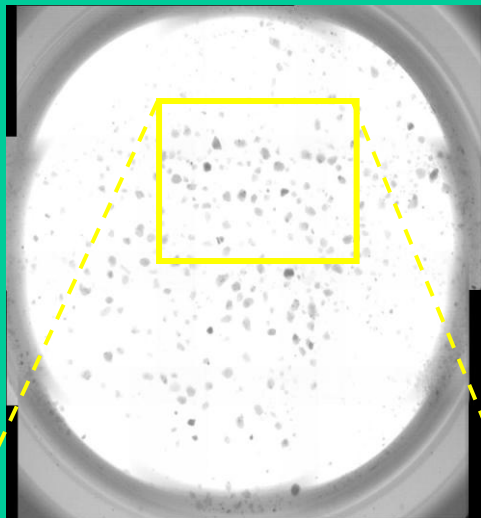
東京都汚染土壌No.6

鉛・砒素H23 0.5mm

(TK2-06)

X線透過画像と

試料中粒子の蛍光X線



予備資料⑪

風乾工程や長期保管が溶出量に与える影響

風乾工程が鉛や水銀の溶出量に与える影響の評価

溶出量 (mg/L)	鉛-H21-2mm	水銀-H21高濃度-2mm
風乾あり	0.007	<0.005
風乾なし	0.011	0.005
含水率 (%)	20	58

顕著な差が認められない

試料の長期保管が鉛や水銀の溶出量に与える影響

密閉容器中にて2年間室温保管した場合、鉛-H21-2mmと水銀-H21高濃度-2mmのいずれの試料の鉛溶出量や水銀溶出量に変化は認められなかった。